

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(54) PRODUCTION OF MICROPOROUS POLYPROPYLENE FILM

(11) 63-199742 (A) (43) 18.8.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-34233 (22) 17.2.1987
 (71) TORAY IND INC (72) KATSUHIRO TSUCHIYA(2)
 (51) Int. Cl. C08J9/00, B29C55/02//B29K23:00, B29K105:04, B29L7:00

PURPOSE: To obtain the title film having fine open cells easily and inexpensively, by melt-extruding a compsn. consisting of PP, a specified polymer and a β -crystal nucleating agent, molding the extrude into a sheet and orienting it.

CONSTITUTION: 100pts.wt. PP (A) having an isotactic index of not lower than 90% and an intrinsic viscosity (in tetralin at 135°C) of 1.5~3.5dl/l is blended with 15~40pts.wt. polymer (B) having a melt crystallization temp. higher than that of the component A (e.g., poly-4-methylpentene-1) and 0.005~5pts.wt. β -crystal nucleating agent (C) (e.g., quinacridone) to obtain a compsn. the compsn. is melt-extruded at a temp. of not lower than the m.p. of each of the components A and B and cast on a casting drum at 90~120°C to adjust the β -crystal ratio of an unoriented sheet to 20~80%. The sheet is then oriented at 135~150°C at least in one direction at least 2.25~40 times as wide in terms of an area ratio.

(54) COMPOSITE MOUNTAIN LEATHER MATERIAL

(11) 63-199743 (A) (43) 18.8.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-34043 (22) 16.2.1987
 (71) TAKEDA CHEM IND LTD (72) KAZUMI MATSUURA(1)
 (51) Int. Cl. C08K3/00, B01D15/00, B01J20/16, C01B33/26, C02F1/28, C08K9/04, C08L93/04, C09K3/00, D21C9/08

PURPOSE: To provide a composite mountain leather material having excellent water repellency and lipophilicity and useful as a thixotropic agent, a filler, etc., by adsorbing or supporting a specified water-repellent water-insoluble compd. on mountain leather.

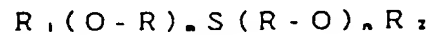
CONSTITUTION: Mountain leather (A) which has been optionally subjected to a surfaces treatment and a water repellent treatment and is fibrous clay minerals having may active hydroxyl groups on the surface thereof, such as mountain leather, mountain cork, mountain wood, etc. is mixed with 0.5~75wt.% (based on the amount of the component A) water-repellent water-insoluble compd. (B) having an m.p. of 80~220°C and a carboxyl or carboxylic ester group. If desired, the mixture is heated at 80~220°C to adsorb or support the component B on the component A.

(54) PLASTICIZER FOR CHLOROPRENE RUBBER

(11) 63-199744 (A) (43) 18.8.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-33040 (22) 16.2.1987
 (71) SHOWA DENKO DU PONT K.K.(1) (72) YASUSHI HIROSE(5)
 (51) Int. Cl. C08L11/00, C08K5/10//C08J3/20(C08K5/10, C08K5:36)

PURPOSE: To provide the title plasticizer which gives a chloroprene rubber having excellent resistance to low temperature, ozone and heat, consisting of a diester obtd. by reacting a specified glycol with an aliph. monocarboxylic acid.

CONSTITUTION: A glycol (A) having a thioether linkage, represented by the formula [wherein R₁ and R₂ are each a 4~24C (un)saturated aliph. monoacyl; R is a 2~4C alkylene; m and n are each 1~4] is reacted with an aliph. monocarboxylic acid (B) which is pref. a mixture of 30~90mol.% of an unsaturated monocarboxylic acid and 70~10mol.% of a satd. aliph. monocarboxylic acid to obtain the title plasticizer composed of a diester, e.g., thiodiethanol di(oleate/octoate) (1:1mol.).



- (12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)
(11) 【公開番号】 特開昭 63-199744
(43) 【公開日】 昭和 63 年 (1988) 8 月 18 日
(54) 【発明の名称】 クロロプレンゴム用可塑剤
(51) 【国際特許分類第 5 版】

C08L 11/00

C08K 5/10 CAM

C08K 5/10 KDB

C08J 3/20 CEQ

C08K 5/10

C08K 5/36

【審査請求】 有

【全頁数】 5

- (21) 【出願番号】 特願昭 62-33040
(22) 【出願日】 昭和 62 年 (1987) 2 月 16 日
(71) 【出願人】
【氏名】 昭和電工 デュボン (株)
(71) 【出願人】

【識別番号】 350130

【氏名】 アデカアーガス化学 (株)

(72) 【発明者】

【氏名】 広瀬 安志

(72) 【発明者】

【氏名】 飯島 賢治

(72) 【発明者】

【氏名】 加島 文博

(72) 【発明者】

【氏名】 栗田 有康

(72) 【発明者】

【氏名】 田島 興司

(57) 【要約】

【目的】 特定のグリコールと、脂肪族モノカルボン酸とを、反応させて得られるジエステルからなる、耐寒性、耐オゾン性、耐熱性に優れたクロロプレンゴムを与える標記可塑剤。

【構成】 (A) 式 $[R_1 \sim R_2]$ は $C_4 \sim C_{24}$ の (不) 飽和脂肪族モノアシル；
 R は $C_2 \sim C_4$ のアルキレン； m, n は $1 \sim 4$ の、チオエーテル結合を有するグリコールと、(B) 好ましくは不飽和モノカルボン酸 $30 \sim 90$ モル%と、飽和脂肪族モノカルボン酸 $70 \sim 10$ モル%との混合物である脂肪族モノカルボン酸とを反応させて、ジエステル〔例：チオジエタノールジ (オレート/オクトエート) (1:1 モル)〕である標記可塑剤を得る。



⑪ 特許出願公開

昭63-199744

A-6845-4J ※審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

④代 理 人 嵐 道 典
最終頁に続く

明 趙 璣

1. 発明の名称

クロロブレンゴム用可塑剤

2. 持許請求の範囲

次の一般式(1)で表される、チオエーテル結合を有するグリコールと脂肪族モノカルボン酸のジエステルからなる、クロロブレンゴム用可塑剤。

$$R_1(O-R)_2S(R-O)_2R_1 \quad (1)$$

(式中、R₁ 及び R₂ は各々独立に炭素原子数 4～24 の飽和または不飽和の脂肪族モノアルキル基を示し、R は炭素原子数 2～4 のアルキレン基を示し、m 及び n は各々 1～4 を示す。)

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はクロロブレンゴム用可塑剤に関し、詳しくはチオエーテル結合を有するグリコールと脂肪族モノカルボン酸とのエステルからなるクロロブレンゴム用可塑剤に関するものである。

(従来の技術)

クロロブレンゴムは、その優れた一般ゴム物性

の他に、耐候性、耐薬品性、耐炎性などの優れた特性を有するため、工業用品、建築用ガスケット、ハイウェイジョイントシール、自動車部品、電線、接着剤などの広範な用途に使用されている。

しかしながら、クロロブレンゴムは耐オゾン性あるいは耐寒性が充分とはいえず、これらを改良することが必要であった。

又、クロロプレンゴムには、他の汎用ゴムと同様に、プロセスオイル、各種のエステル油などが可塑剤として用いられており、エステル系の可塑剤、例えば、不飽和植物油、ブチルオレート、ジオクチルセバケート等は耐寒性を向上させることが知られている。

しかしながら、これらの可塑剤による効果は未だ満足し得るものではなく、このため、例えば、特開昭59-122532号公報にはグリコール類の不飽和カルボン酸エステルをクロブレンダムの耐寒性を向上させるために用いることが提案され、また、特公昭54-44695号公報にはエーテルアルコールの二塩基酸エステルが耐寒性

特開昭63-199744(2)

に優れる可塑剤として提案されている。

(発明が解決しようとする問題点)

これらの可塑剤を用いることにより、耐寒性についてはある程度改良されるが、これらの可塑剤は、耐熱性が不十分で長時間加熱後の物性変化が大きく、また、耐オゾン性についても全く不十分であり、実用上は満足出来るものではなかった。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、かかる現状に鑑み、耐寒性、耐熱性に優れるだけでなく、耐オゾン性にも優れる可塑剤を開発すべく鋭意検討を重ねた結果、次の一般式(1)で表される、チオエーテル結合を有するグリコールの脂肪酸モノカルボン酸のジエステル化合物が、上記課題を全て解決する優れたクロロブレンゴム用可塑剤であることを見出し本発明に到達した。



(式中、 R_1 及び R_2 は各々独立に炭素原子数4～24の飽和または不飽和の脂肪酸モノアシル基を示し、 R は炭素原子数2～4のアルキレン基を

示し、 m 及び n は各々1～4を示す。)

以下、上記要旨をもつてなる本発明について詳述する。

上記一般式(1)で表される化合物において、 R で表されるアルキレン基としてはエチレン、1,2-プロピレン、1,3-プロピレン、1,2-ブチレン、1,4-ブチレン等があげられる。従って、チオエーテル結合を有するグリコールとしては、チオジエタノール、チオジプロパノール、チオジブタノール、チオジエチレングリコール、チオジテトラエチレングリコール、ヒドロキシエトキシエチルチオエタノール等があげられる。

また、上記一般式(1)で表される化合物において、 R_1 及び R_2 で表される飽和または不飽和の脂肪酸モノアシル基を与える脂肪酸モノカルボン酸としては、天然または合成の脂肪酸モノカルボン酸があげられる。これらの具体例としては、例えば、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、2-エチルヘキサノ酸、カプリン酸、イソノナン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、イソス

テアリン酸、ラウロレイン酸、オレイン酸、エライジン酸、エルカ酸、リノール酸、リノエライジン酸、エレオステアリン酸、ミリストレイン酸、リノレン酸等があげられ、また、これらの混合物であるトール油脂脂肪酸等の天然油脂から得られる脂肪酸モノカルボン酸があげられる。

本発明の可塑剤における脂肪酸モノカルボン酸としては、上記の脂肪酸モノカルボン酸が単独であるいは二種以上を混合して用いることができるが、特に耐オゾン性を改良する必要がある場合には不飽和脂肪酸モノカルボン酸または不飽和脂肪酸モノカルボン酸を30モル%以上含む混合物を用いることが好ましい。また、不飽和脂肪酸モノカルボン酸のみを用いることもできるが、この場合はゴムに対する相溶性が若干低下する傾向があるので、脂肪酸モノカルボン酸としては、不飽和脂肪酸モノカルボン酸30～90モル%、飽和脂肪酸モノカルボン酸70～10モル%の混合物を用いることが特に好ましい。

従って、本発明で用いられる可塑剤としては、

チオジエタノールジオクトエート、チオジエタノールジオレート、チオジエタノールトール油脂脂肪酸ジエステル、チオジエタノールジ(オレート/オクトエート)(1:1モル)、チオジエチレングリコールジオレート、チオジエチレングリコールジ(オレート/オクトエート)(1:1モル)等があげられる。

これらの可塑剤は、従来公知のエステル化法によって得られる。例えば、チオエーテル結合を有するグリコールと脂肪酸モノカルボン酸との脱水縮合反応、グリコールと脂肪酸モノカルボン酸低級アルキルエステルとのエステル交換反応などによって容易に製造することができる。

次に、本発明で用いられる可塑剤の具体的な合成例を示す。

合成例

チオジエタノールジ(オレート/オクトエート)

(1:1モル)の合成

チオジエタノール 268.4g (2.2モル)、オクチル酸 380.2g (2.64モル)、オレイン酸 520.4g

特開昭63-199744(3)

(2.2モル)、活性炭12.7g及びテトラインプロピルチクネート1.27gをとり、窒素気流下220℃で生成水を除去しながら8時間攪拌した。過剰のオクチル酸を15mmHgの減圧下に除去した後、生成物をセライトろ過することにより、酸価0.58、水酸基価0.9、粘度38cpの褐色液体の生成物を得た。

本発明の可塑剤の使用量は目的に応じて定められ、特に制限を受けるものではないが、一般にはクロロブレンゴムに100重量部に対し、約2～50重量部、特に5～40重量部が用いられる。

また、本発明の可塑剤とともに他の公知の可塑剤を用いることもでき、この場合には、可塑剤の合計使用量が上記の範囲内となるように用いられるのが一般的である。

尚、本発明の可塑剤をクロロブレンゴムに配合する方法は、通常のゴムの混練方法、例えばオープンロール、パンバリーミキサー、ニーダーブレンダー等を用いることにより容易に配合することができ、また、この際に、ゴム工業で通常使用される他の配合剤、例えば、加硫剤、加硫促進剤、

充填剤、老化防止剤、加工助剤等、顔料等を適宜添加することができる。

(実施例)

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

実施例-1

〔配合〕		重量部
クロロブレンゴム		100
(昭和電工・デュボン社製、ネオブレンW)		
S R Fカーボン		50
酸化マグネシウム		4
亜鉛華		5
ステアリン酸		1
混合ジアルキル-p-フェニレンジアミン		2
2-メルカプトイミダゾリン		1
テトラメチルチウラムジスルファイド		0.5
可塑剤		20

上記の配合物をオープンロールで混合した後、150℃で30分間プレス加硫して試験片を作成

した。

この試験片を用い、JISK-6301に従って耐寒性（脆化温度）を測定した。

また、40℃でオゾン濃度0.5ppmの試験槽中で、試験片を0～30%伸長（60回/分）させることにより、動的耐オゾン試験を行った。耐オゾン性の評価はJISK-6301第16項の基準に従い、試験片の表面のクラックの発生状態を観察した。尚、表中NCはクラックの発生が無いことを示し、また、A、B、Cの順にクラックの数が増加し、1～5の順にクラックの大きさが増大することを示す。

耐熱性は、120℃で168時間及び300時間加熱後の試験片の重量減少、硬度（JISA硬度）変化及び伸びの残率を測定した。

結果を表-1に示す。

特開昭63-199744(4)

表 - 1

No	可 塑 剤	硬化温度 (°C)	耐 オ ゾ ン 性			120時間加熱後			300時間加熱後		
			48時間後	96時間後	168時間後	重量減少	硬度変化	伸び残率	重量減少	硬度変化	伸び残率
比較例 1-1	ブチルオレート	-48	A-2	B-3	C-3	6.5	+27	24%	8.3	+28	23%
1-2	1,6-ヘキサジオルジオレート	-51	A-2	B-2	C-3	2.2	+22	56	4.0	+25	52
1-3	ブチルジグリコールアジベート	-50	A-3	B-4	C-4	4.7	+28	33	6.5	+29	28
実施例 1-1	チオジグリコールジオクトエート	-52	NC	A-1	B-2	1.6	+14	73	2.8	+18	68
1-2	チオジグリコールジオレート	-52	NC	NC	A-1	0.1	+7	88	1.1	+14	77
1-3	チオジグリコール (オレート/オクトエート) (1:1)	-54	NC	NC	B-1	1.2	+9	81	2.1	+15	75
1-4	チオジグリコールトールエチレンジエステル	-53	NC	NC	A-1	0.1	+6	89	1.0	+13	77
1-5	チオジエチレンジグリコール (オレート/オクトエート) (1:1)	-53	NC	NC	A-1	0.9	+7	83	1.8	+15	76
1-6	チオジグリコール (オレート/オクトエート) (1:1) 109B プロピレングリコール (オレート/オクトエート) (1:1) 109B	-54	NC	NC	B-1	1.5	+10	77	2.6	+17	70

実施例 - 2

(配 合)

重量部

クロロブレンゴム

100

(昭和電工・デュボン社製、ネオブレンWRT)

PEPカーボン

60

酸化マグネシウム

4

亜鉛華

5

ステアリン酸

0.5

2-メルカプトイミダゾリン

0.5

可塑剤

30

上記の配合物を用い、実施例-1と同様にして試験片を作成した。

この試験片を用い、実施例-1と同様にして、120°Cで72時間加熱後の重量減少、伸びの残率、硬度変化及び硬化温度の変化を測定した。

その結果を表-2に示す。

表 - 2

No	可 塑 剤	重量減少 (%) 試験片	伸び残率 (%) 対同成分	硬度変化 加圧前	硬化温度 (°C) 加熱後
比較例 2-1	ブチルオレート	9.4	63	+25	-52
2-2	1,6-ヘキサジオルジオレート	2.9	19	+20	-54
2-3	ブチルジグリコールアジベート	6.2	41	+27	-51
実施例 2-1	チオジグリコールジオクトエート	2.0	13	+12	-55
2-2	チオジグリコールジオレート	0.1	1	+6	-56
2-3	チオジグリコール (オレート/オクトエート) (1:1)	1.1	7	+8	-58
2-4	チオジグリコールトールエチレンジエステル	0.2	1	+6	-57
2-5	チオジエチレンジグリコール (オレート/オクトエート) (1:1)	0.8	5	+7	-56
2-6	チオジグリコール (オレート/オクトエート) (1:1) 109B プロピレングリコール (オレート/オクトエート) (1:1) 109B	1.7	12	+11	-58

特開昭63-199744 (5)

(発明の効果)

本発明の可塑剤はクロロプレンゴムの耐寒性、耐オゾン性を著しく改善するばかりでなく、耐熱性が良好であるので、本発明の可塑剤を配合したクロロプレンゴムを高温で長時間加熱した後の物性変化が少ない。

特許出願人 昭和電工・デュボン株式会社
アデカ・フーガス化学株式会社

代理人 風 道 典 (印)

第1頁の続き

⑨Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
// C 08 J 3/20	CEQ	Z-8115-4F
(C 08 K 5/10 5:36)		

⑩発 明 者 本 堂 博 埼玉県浦和市栄和78番地